

文章编号:1671-6833(2016)05-0023-04

盆景状 ZnO 的制备及气敏性能研究

张永辉, 刘春彦, 刘焕桢, 巩飞龙, 李 峰

(郑州轻工业学院, 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘 要: 通过水热法首次制备出盆景状三维材料, XRD 和热分析测试结果表明制备的材料由碱式碳酸锌($\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和 ZnO 组成, 产物经过高温煅烧后得到结晶性良好且侧面和底部孔状结构的 ZnO 材料. 利用 FESEM 对材料的形貌进行了系统的表征, 发现盆景状 ZnO 由纳米片自组装对称生长而成, 且每一层生长都会得到规则的六边形结构. 将材料制备成气敏元件并研究其气敏性能. 结果表明, 构筑的气敏元件在 340 ℃ 时对乙醇气体具有最高的灵敏度, 同时具有良好的响应-恢复特性和稳定性. 该材料可以应用于改善基于乙醇传感器的设计与制作.

关键词: ZnO; 盆景状; 水热法; 纳米片; 气体传感器

中图分类号: O614.24⁺1; O611.62 **文献标志码:** A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2016.05.005

0 引言

ZnO 是一种位于 II-VI 族最重要的 N 型金属氧化物半导体材料 ($E_g = 3.4 \text{ eV}$), 在光催化^[1]、太阳能电池^[2]、水处理^[3]和发光二极管^[4]等方面有着广泛的应用. 除此之外, 作为重要的气敏材料, ZnO 被用于有毒气体如 H_2S ^[5]、 CO ^[6]、丙酮^[7]、 NO_2 ^[8]和乙醇^[9]的检测. 研究表明, 材料的气敏性能很大程度上取决于材料的形貌和表面状态, 三维 ZnO 材料因具有较大的比表面积、较大空隙率和结构相对稳定等特点成为人们的研究重点^[10]. 樊慧庆^[11]等利用水热法制备出了由纳米片自组装而成的三维结构 ZnO 前驱物, 经过高温退火, 得到了具有多孔结构的多层三维 ZnO 材料, 最后分别研究了由 ZnO 纳米粒子和 ZnO 三维材料制作气敏元件的性能. 结果表明, 具有三维和多孔结构的 ZnO 材料更利于气体的吸附和交换, 因此对各种有害气体都展现出了较强的灵敏度, 且对丙酮具有最好的选择性. 张海娇^[12]等同样利用水热法制备了具有花状结构的多孔三维 ZnO

材料, 气敏性能测试表明, 三维多孔花状 ZnO 材料因具有较大的比表面积和丰富的活性位点, 对正丁醇展现出了极其优越的选择性. 同样也有研究小组制备了纳米花形片状氧化锌微球^[13]和多级结构氧化锌^[14]及其在光催化领域的应用.

利用简单的水热合成反应, 本课题组已经成功制备出多种三维金属氧化物材料, 包括六圆环碟状 ZnO 材料^[15]、暴露高能面的三维 ZnO 双球^[16]和三维海胆状 Co_3O_4 ^[17]双球, 在此研究基础上, 本研究采用水热法首次大量制备了三维盆景状 ZnO 材料, 对材料的结构和形貌进行了表征, 并将产物制成旁热式气敏元件, 深入研究了材料的气敏性能, 结果表明制备的气体传感器具有良好 3S 性质, 即较高的灵敏度, 优异的选择性和稳定性.

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

采用德国 Bruck D8 型 X 射线衍射仪对样品进行结构分析; 高解析热场发射扫描电子显微镜 JSM-7001F 和高分辨透射电子显微镜 JEM-

收稿日期:2016-02-09; 修订日期:2016-07-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21371157、21301158); 河南省重点科技攻关资助项目(132102210424); 河南省科技创新人才计划项目(豫科人组 2015-4 号); 骨干教师项目(2012XGGJS04、2014GGJS-081)和郑州轻工业学院校内基金(2014XJJ001)

作者简介: 张永辉(1981—), 男, 河南郑州人, 郑州轻工业学院副教授, 博士, 主要从事功能纳米材料研究, E-mail: zyh0114@126.com.

2100 对材料进行形貌观察和分析. 采用郑州炜盛电子科技有限公司出产的 WS-30A 对制备的元件进行气敏测试分析.

试验中所用到的乙酸锌、尿素、无水乙醇均来自天津风船化学试剂科技有限公司, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)来自天津市科密欧化学试剂有限公司, 所有试剂为分析纯级别, 未进一步纯化.

1.2 材料的制备

分别称取 1 mmol 乙酸锌和尿素于 50 mL 烧杯中, 加入 40 mL 乙醇和水的混合溶液(体积比为 3:1), 搅拌 5 min 使其完全溶解, 然后加入 0.200 0 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)搅拌 30 min, 待溶液形成均一稳定的混合液后转移至 40 mL 的聚四氟乙烯反应釜中, 180 ℃ 反应 6 h. 待反应釜自然冷却至室温, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤 5 次, 置于恒温干燥箱内 60 ℃ 干燥 12 h, 最后得到白色固体粉末.

1.3 气敏元件的制备及气敏性能测试

制备旁热式气敏元件, 具体步骤为: 首先取适量的 ZnO 粉末在玛瑙研钵中充分研磨 10 min, 随后加入少量的松油醇, 继续研磨至浆料呈均匀的糊状. 将该浆料均匀涂覆到乙醇清洗过的 Al_2O_3 陶瓷管上, 将陶瓷管置于烘箱中 60 ℃ 干燥 30 min, 待陶瓷管表面样品凝固后转移至马弗炉内 600 ℃ 煅烧 1 h, 以除去有机粘合剂. 将气敏元件焊接并置于老化台上, 300 ℃ 老化 7 d, 采用静态配气法在 WS-30A 气敏元件测试系统中进行气敏性能测试, 测试气体包括丙酮、甲醇、苯、氯苯、甲苯、乙醇、乙腈等. 定义灵敏度为电阻在空气和待测气体中电阻的相对值 $S = R_a/R_g$ 表示, 其中 R_a 表示气敏元件在空气中的电阻值, R_g 表示气敏元件在待测气体中的电阻值.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 中(a)和(b)分别是样片退火前和退火后的 XRD 图谱. 图 1(a)与标准图谱对照可知: 退火前大部分尖锐的都是 ZnO(JCPDS Card, NO. 36-1451)的标准峰, 除此之外在 2θ 角 13.04°、28.12°、31.15°、32.85°、33.49° 等位置存在较弱的衍射峰, 对照标准卡片证明这些峰为碱式碳酸锌 $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS Card, NO. 11 -

0287)的衍射峰, 这表明制备的材料为 ZnO 和 $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合物, 图 1(b)为样品 400 ℃ 退火 2 h 后的 XRD 图谱, 所有的衍射峰都与标准的 ZnO(JCPDS Card, NO. 36-1451)相吻合, 并且衍射图谱中没有出现其他杂质的衍射峰且峰形尖锐, 说明产物具有较高的纯度和结晶度.

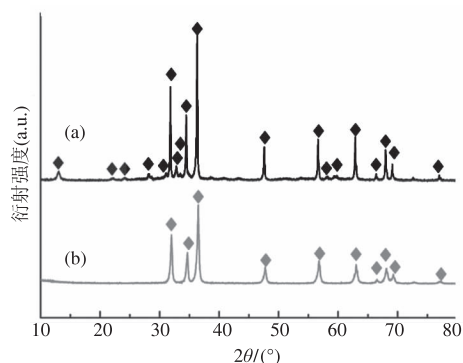


图 1 退火前(a)和退火后(b)样品的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of precursor before (a) and after annealing (b)

为了进一步研究材料的组成, 对材料进行了热分析表征. 图 2 为材料在 N_2 气氛下测试的 TG/DTA 曲线. 从 TG 图中可以看到, 从开始升温到质量到达稳定, 损失的总质量只有 3.34%. 质量损失大致分为两个阶段, 第一阶段是材料表面自由水的去除, 质量损失约为 0.12%; 第二阶段为 $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的分解过程, 质量损失约为 3.22%. 碱式碳酸锌的分解过程理论损失质量为 26.36%(Eq. 1), TG 测试结果实际损失为 3.22%, 由此可以确定材料中碱式碳酸锌含量占 12.21%, ZnO 含量占 87.79%. DTA 测试结果可以看出没有明显的放热峰, 也可以说明前驱物中发生分解

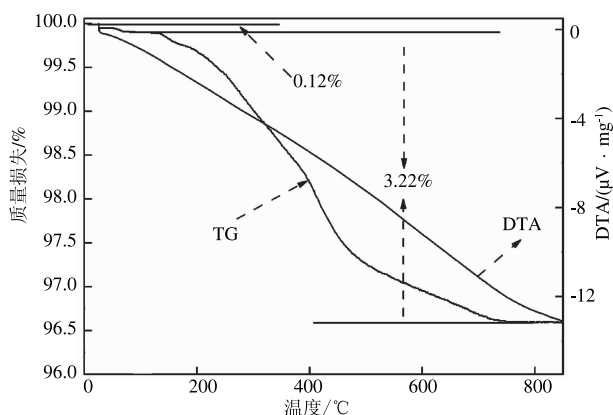


图 2 样品的热分析曲线图

Fig.2 TG/DTA curves of the precursor

的质量较少,大部分产物是 ZnO 材料.

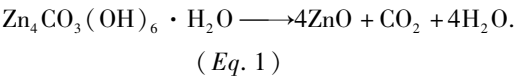


图 3 为盆景状 ZnO 材料退火前后的 FESEM 照片,插图 3(a)为样品退火前后高倍率的俯视图;盆景状 ZnO 退火前(b)和退火后(e)侧视图;盆景状 ZnO 退火前(c)和退火后(f)底部图片.从图 3(a)可以看出,大量的盆景状材料已被成功制备,插图 3(b)为材料放大后的俯视图,从中可以看到材料由纳米片对称自组装生长十几代而成,在正中心部位形成一个孔洞,每一代自组装的结果都呈现六边形结构.图 3(b)和 3(c)为材料的侧视图和俯视图,可以清晰的看出:退火前,材料侧面是光滑且具有棱边的结构,底面为规则的六边形光滑结构.退火后,材料的基本形貌没有发生变化(图 3(d)),但在材料的侧面和底部都出现了大量的孔状结构,这可能是由于 $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 受热分解造成的结果,最终形成表面有孔的 ZnO 材料.这种孔洞的表面可以提高材料的比表面积,加快气体的传递和吸附能力,从而提高材料的气敏性能.

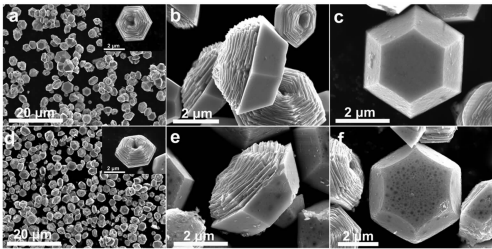


图 3 盆景状 ZnO 退火前后的 FESEM 图片

Fig.3 FESEM of bonsai-like ZnO before and after annealing

2.2 气敏性能分析

图 4(a)为退火后三维盆景状 ZnO 材料制备的气敏元件在 100 mg/L 乙醇气体中的温度 - 灵敏度曲线.随着温度升高,气敏元件的灵敏度值先增大后迅速下降,在 340 ℃ 达到最大值 11.575,表明气敏元件的最佳工作温度为 340 ℃.在最佳温度 340 ℃ 下,我们研究了元件对不同有害气体的选择性,包括甲醛、乙腈、苯、甲苯、氯苯、乙醇、丙酮、甲醇、氨水、CO,结果如图 4(b)所示.气敏元件对乙醇具有最高的选择性,对其他几种气体的响应较低,说明由三维盆景状 ZnO 材料制备的气敏元件对乙醇气体具有最好的选择性,可以用于乙醇传感器的开发和应用.

最佳工作温度下,我们研究了元件在不同浓度乙醇气体的响应和恢复.结果表明,随乙醇气体浓度的增大,气敏元件的灵敏度也呈增大趋势,基本呈线性关系(插图 4(c)),图 4(c)为元件对 5、10、50、100、200、500 mg/L 乙醇气体的动力学响应 - 恢复曲线,灵敏度分别为 4.7、6、7.5、11.6、15.3、29.8,从动力学曲线可以看出,元件对各个浓度乙醇气体的响应和恢复时间都比较短.图 4(d)为气敏元件对 100 mg/L 乙醇气体的动力学响应 - 恢复曲线,在 30 s 时注入乙醇气体,120 s 时除去乙醇气体,从图中可以看出,元件对 100 mg/L 乙醇气体的响应时间为 20 s,恢复时间为 12 s,器件对于乙醇气体具有较快的响应 - 恢复特性,因此该盆景状 ZnO 材料可用于快速地检测乙醇气体.

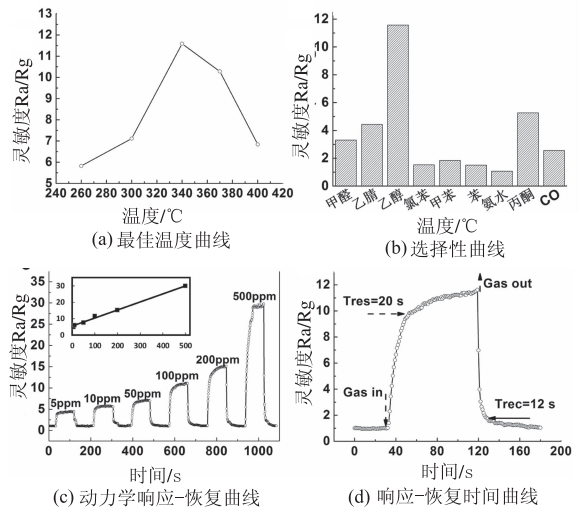


图 4 盆景状 ZnO 气敏测试结果

Fig.4 The gas sensing properties of bonsai-like ZnO

实际应用中,半导体材料器件的稳定性往往存在一定的缺陷,为了进一步检验材料的实际应用价值,我们对材料的稳定性进行了系统的研究.将制作的气敏元件置于老化台上 300 ℃ 老化,空气湿度为 40% ~ 45%,温度为 20 ~ 25 ℃,每隔 7 d 进行一次性能测试,模拟实际应用 60 d,测试结果如图 5.元件的气敏性能基本没有发生变化,表明制备的三维盆景状 ZnO 材料具有良好的稳定性,可以满足实际生活的应用,并应用于相关传感器的设计与开发.

3 结论

通过水热法和退火过程首次构筑了表面粗糙的三维盆景状 ZnO 材料.该材料由纳米片自组装

生长而成且底部为规则的六边形底座,退火后材料的表面会出现大量的孔状结构,且基本形貌没有发生变化,制备的气敏元件对乙醇气体具有较高的灵敏度、较快的响应-恢复特性和较强的稳定性.该材料可应用于乙醇传感器的设计与制作.

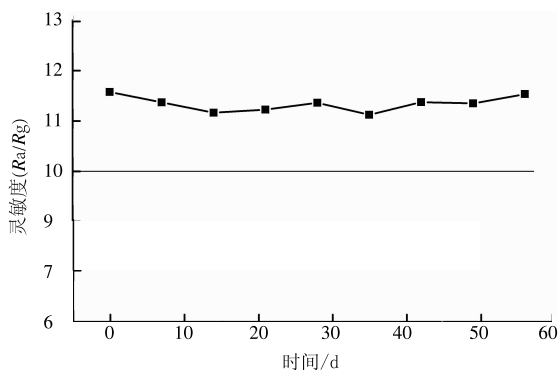


图5 气敏元件对 100 mg/L 乙醇气体的稳定性曲线

Fig.5 the stability of sensor in 100 mg/L ethanol

参考文献:

- [1] LI B X, LIU T X, WANG Y F, et al. ZnO/graphene-oxide nanocomposite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic performance [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 377(1): 114 - 121.
- [2] BRISENO A L, HOLCOMBE T W, BOUKAI A I, et al. Oligo and polythiophene/ZnO hybrid nanowire solar cells [J]. Nano Letters, 2010, 10(1): 334 - 340.
- [3] TAN W K, RAZAK K A, LOCKMAN Z, et al. Optical properties of two-dimensional ZnO nanosheets formed by hot-water treatment of Zn foils [J]. Solid State Communications, 2013, 162: 43 - 47.
- [4] VAROL S F, SAHIN D, KOMPITSAS M, et al. The impact of different ZnO growth methods on the electrical and optical properties of a n-ZnO/p-GaN: Mg/c-plane sapphire UV LED [J]. Rsc Advances, 2014, 4(26): 13593 - 13600.
- [5] ZHANG Y, XIANG Q, XU J Q, et al. Self-assemblies of Pd nanoparticles on the surfaces of single crystal ZnO nanowires for chemical sensors with enhanced performances [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(27): 4701 - 4706.
- [6] KHOANG N D, HONG H S, TRUNG D D, et al. On-chip growth of wafer-scale planar-type ZnO nanorod sensors for effective detection of CO gas [J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2013, 181: 529 - 536.
- [7] XIAO Y H, LU L Z, ZHANG A Q, et al. Highly enhanced acetone sensing performances of porous and single crystalline ZnO nanosheets: high percentage of exposed (100) facets working together with surface modification with Pd nanoparticles [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(8): 3797 - 3804.
- [8] CHEN M, WANG Z H, HAN D M, et al. High-sensitivity NO₂ gas sensors based on flower-like and tube-like ZnO nanomaterials [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2011, 157(2): 565 - 574.
- [9] 王真真, 王文闯, 田永涛, 等. 敏感层涂敷方法对 ZnO 基传感器酒敏性能的影响 [J]. 郑州大学学报(工学版), 2015, 36(2): 83 - 87.
- [10] ZHANG J, WANG S R, XU M J, et al. Hierarchically porous ZnO architectures for gas sensor application [J]. Crystal Growth & Design, 2009, 9(8): 3532 - 3537.
- [11] LI J, FAN H Q, JIA X H. Multilayered ZnO nanosheets with 3D porous architectures: synthesis and gas sensing application [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(35): 14684 - 14691.
- [12] ZHANG H J, WU R F, CHEN Z W, et al. Self-assembly fabrication of 3D flower-like ZnO hierarchical nanostructures and their gas sensing properties [J]. Cryst EngComm, 2012, 14(5): 1775 - 1782.
- [13] 田进军, 薛艳, 刘玉民. 花形 ZnO 纳米片微球的制备及其光催化性能的研究 [J]. 郑州大学学报(工学版), 2013, 34(6): 55 - 58.
- [14] 全微雷, 张金敏, 沈俊海, 等. 多级结构氧化锌的构筑、形貌调控及其光催化活性 [J]. 无机化学学报, 2015, 31(8): 1626 - 1636.
- [15] LI F, DING Y, GAO P X, et al. Single-crystal hexagonal disks and rings of ZnO: low-temperature, large-scale synthesis and growth mechanism [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2004, 43(39): 5238 - 5242.
- [16] LI F, GONG F L, XIAO Y H, et al. ZnO twin-spheres exposed in +/-(001) facets: stepwise self-assembly growth and anisotropic blue emission [J]. ACS Nano, 2013, 7(12): 10482 - 10491.
- [17] XIAO Y H, LIU S J, LI F, et al. 3D hierarchical Co₃O₄ twin-spheres with an urchin-like structure: large-scale synthesis, multistep-splitting growth, and electrochemical pseudocapacitors [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(19): 4052 - 4059.